

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-357506
(43)Date of publication of application : 26.12.2000

(51)Int.Cl. H01M 4/02
C01B 31/02
C01B 31/04
H01M 10/40

(21)Application number : 11-168877 (71)Applicant : NIPPON CARBON CO LTD
(22)Date of filing : 15.06.1999 (72)Inventor : HIRATA KEIICHI
SATO MITSUNOBU
KAWAI TAKANOBU
HATAKEYAMA KATSUYOSHI

(54) LITHIUM BATTERY NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL OBTAINED BY DEPOSITING
PYROLYTIC GRAPHITE ON CARBON MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a negative electrode material with substantially increased capacity and high power by introducing gaseous hydrocarbon over carbon powder kept at high temperature and in reduced pressure atmosphere, and depositing a pyrolytic graphite film on the surface of the carbon powder.

SOLUTION: Carbon power or graphite powder is kept at 2000° C or higher and under reduced pressure of 400 Torr or less, a chain form gaseous hydrocarbon or an aromatic hydrocarbon is introduced over the carbon powder or the graphite powder alone or together with carrier gas. The introduced gaseous hydrocarbon is fluidized for about 5-60 minutes to deposit a pyrolytic graphite film on the carbon powder. Use of rotary kiln is preferable for depositing the pyrolytic graphite film, a carbon crucible filled with carbon powder is set in the rotary kiln, gas is introduced into the kiln, and the crucible is heated with a heater. The pyrolytic graphite film has high crystallinity, and has such structure that carbon crystals are stacked in a layer state. Thus, a negative electrode material for a lithium battery having a high capacity of about 600 mAh/g can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-357506
(P2000-357506A)

(43) 公開日 平成12年12月26日 (2000. 12. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト [*] (参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 4 G 0 4 6
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 B 5 H 0 1 4
	31/04		1 0 1 B 5 H 0 2 9
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平11-168877

(22) 出願日 平成11年6月15日 (1999. 6. 15)

(71) 出願人 000228338
日本カーボン株式会社
東京都中央区八丁堀2丁目6番1号
(72) 発明者 平田 恵一
神奈川県横浜市南区六ツ川3-114-5
(72) 発明者 佐藤 充信
埼玉県草加市中根町50
(72) 発明者 河井 隆伸
東京都世田谷区下馬3-39-7
(72) 発明者 畠山 克良
神奈川県横浜市旭区白根4-23-1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱分解黒鉛を炭素材に沈積させたりチウム電池負極材料

(57) 【要約】

【課題】 ハイパワーで600mAh/gを越える高容量のリチウム2次電池用負極材を提供する。

【解決手段】 炭素質粉末又は黒鉛質粉末を2000℃以上の高温でかつ400Torr以下の減圧雰囲気下で維持して、炭化水素ガス単独または炭化水素ガスとキャリアガスを導入し、前記の炭素質粉末または黒鉛質粉末の表面に熱分解黒鉛質皮膜を沈積させてなるリチウム2次電池用負極材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素質粉末または黒鉛質粉末を2000℃以上の高温でかつ400torr以下の減圧雰囲気に維持して、炭化水素ガス単独または炭化水素ガスとキャリアガスを導入し、前記の炭素質粉末または黒鉛質粉末の表面に熱分解黒鉛質皮膜を沈積させてなることを特徴とするリチウム2次電池負極用材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム電池負極用材料に関し、より詳しくは、炭素質又は黒鉛質の芯材に熱分解黒鉛質の皮膜を沈積させ、容量を大幅に向上させた負極材料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来よりリチウム2次電池用負極材料として、種々の炭素材料が用いられている。この炭素材料には大きく分けて、炭素質のものと黒鉛質のものがあ

る。
【0003】炭素質のものは約800～1200℃程度の熱処理をしたもので、材料としては結晶性が低い。黒鉛質のものは約2000℃以上の熱処理をしたもので材料としては結晶性が高い。

【0004】リチウム電池負極用材料に要求される重要な特性は、充電容量が十分であることだが、従来より十分な電池容量を確保し、また他の電池として好ましい性能を確保するために、様々な炭素質や黒鉛質の材料が使用されている。

【0005】例えば、特許第2643035号には、核となる高結晶性黒鉛材料の表面に非晶質炭素層を形成してなる非水系二次電池用炭素負極材料が記載されている。かかる構成とすることにより、大きい電池容量を確保すると同時に電解液の分解によると思われる充電効率の低下を防止できる負極材料を提供するものである。

【0006】また特開平10-12241号には、充電容量の大きな黒鉛粒子を核とし、該黒鉛粒子の表面を化学蒸着処理することにより、その表面に比表面積の小さな熱分解炭素を被覆させて黒鉛-炭素複合材とし、大きな充電量と高い初期放電効率を確保し、大きな可逆的放電容量を実現できるものとしたものが記載されている。

【0007】そして、特開平10-36108号には、芯材となる黒鉛系材料に由来する炭素粒子または炭素粒子の集合体からなる粒子の周囲の表面が低結晶性炭素で被覆されている炭素材であり、充放電容量が理論容量である、327mAh/gを越え、しかも初期効率が90%程度を維持するようなリチウム2次電池負極材を提供するものである。

【0008】これらは、いずれも実用に供することのできる高容量のリチウム電池用負極材であり、かつ他の充電効率や初期放電効率等の好ましい特性をも実現したものであるが、今後のリチウム電池の用途を考慮すると、

自動車関連等、よりハイパワーで600mAh/gを越える高容量の材料が望まれている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上記のような問題点に鑑み、本発明者は、現在実用に供されているリチウム電池よりも、大幅に容量を向上させた、即ち600mAh/gを越える高容量、ハイパワーのリチウム2次電池用負極材を提供する。

【0010】

10 【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するため本発明者が提案するのは、炭素質粉末または黒鉛質粉末を2000℃以上の高温でかつ400Torr以下の減圧雰囲気に維持して、炭化水素ガス単独または炭化水素ガスとキャリアガスを導入し、前記の炭素質粉末または黒鉛質粉末の表面に熱分解黒鉛質皮膜を沈積させてなることを特徴とするリチウム2次電池用負極材料である。

【0011】以下に本発明を詳細に説明する。まず、芯材となる炭素粉末には炭素質、黒鉛質のものいずれも用いられ、結晶化の進んでいないガラス状カーボンから結晶化の進んでいるグラファイトまで幅広く使用可能である。

20 【0012】炭素粉末の粒径としては、5μm～70μmが適当である。70μm以上では、電池容量が低下するので好ましくなく、5μm以下では放電ロスが大きくなるので不都合である。

【0013】かかる炭素質または黒鉛質の炭素粉末に以下のように、結晶化度の優れる熱分解黒鉛質皮膜を沈積させる。

30 【0014】即ち、炭素粉末を2000℃以上の高温で、400Torr以下の減圧下に保持して、メタン、エタン、プロパン等の鎖状炭化水素やベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素のガスを単独で、または、水素や窒素等のキャリアーガスと一緒に導入する。

【0015】上記のガスを約5分～60分間流動させながら、炭素粉末に熱分解黒鉛質皮膜を沈積させる。この熱分解黒鉛質皮膜の沈積には、ロータリーキルン方式を用いることが好ましく、炭素粉末を充填したカーボン製ルツボをロータリーキルン中にセットしてガスを導入し、ヒーターで加熱処理をする。

40 【0016】かかる熱分解黒鉛質皮膜は結晶化度の高い材料であり、炭素結晶が層状に積層された構造を有する。

【0017】かかる結晶化度の高い熱分解黒鉛質皮膜を沈積させることにより、芯材の炭素材は炭素質又は黒鉛質を適宜選択することにより、電池容量が600mAh/g以上の高容量のリチウム電池用負極材を得ることができ

【0018】

50 【本発明の効果】本発明によると電池容量が600mAh/g以上の高容量リチウム二次電池用負極材が得られ、ハ

□

イパワー、高容量の電池を必要とする用途分野での使用が期待され工業上、有用である。

【0019】

【実施例1】10～30 μ mに粉碎した黒鉛粉末を2200℃、50torrに維持し、そこにプロパンと水素の混合ガスを10分間流し、黒鉛粉末に結晶化度（ラマン分光分析における1350 cm^{-1} と1580 cm^{-1} のピーク比 $R = I_{1350} / I_{1580}$ ）が0.02の熱分解黒鉛質皮膜が形成された黒鉛粉末を得た。この黒鉛粉末を負極材に

□

して電池容量を測定した結果、650mAh/gの高い電池容量のものが得られた。

【0020】

【比較例1】実施例1と同一の黒鉛粉末を、1200℃、50torrに保持し、そこにプロパンと水素の混合ガスを10分間流し、黒鉛粉末表面に熱分解炭素質皮膜を沈積させた粉末を得た。この黒鉛粉末を負極材にして電池容量を測定した結果、電池容量は500mAh/gであった。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G046 CA02 CB02 CB09 CC02 CC03
CC05 EA06 EB02 EB04 EB06
EC02 EC06
5H014 AA02 BB01 BB08 CC01 EE08
HH08
5H029 AJ03 AL07 BJ12 CJ02 CJ22
CJ28 DJ16 DJ17 HJ14 HJ15